

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-043674

(43)Date of publication of application : 18.02.1994

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

C09B 26/02

(21)Application number : 04-217359

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 24.07.1992

(72)Inventor : ENOMOTO KAZUHIRO

KONDO AKIHIRO

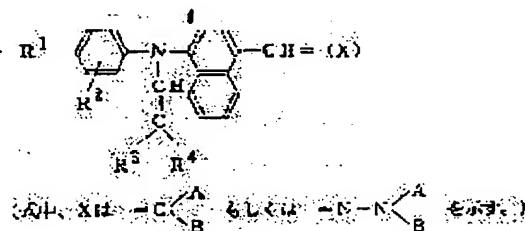
SUGIMURA HIROSHI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the electrophotographic sensitive body having superior stability against temperature and humidity and high potential acceptance characteristics and not causing drop of photosensitivity even in repeated uses.

CONSTITUTION: This electrophotographic sensitive body is characterized by containing N-phenyl-Nnaphthylamine derivative represented by general formula I in which each of A and B is H, lower alkyl, optionally substituted aryl, such as aralkyl, or such a heterocyclic group, each may combine with each other to form a ring except when they are H or lower alkyl at the same time; and each of R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> is H, lower alkyl, optionally substituted aryl, or such a heterocyclic group, except when both are H at the same time.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.07.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2816059

[Date of registration]

14.08.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

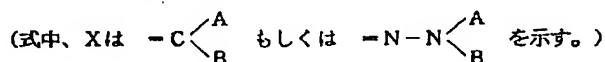
(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成6年(1994)2月18日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全 21 頁)

(74)代理人 弁理士 藤本 博光

【化1】



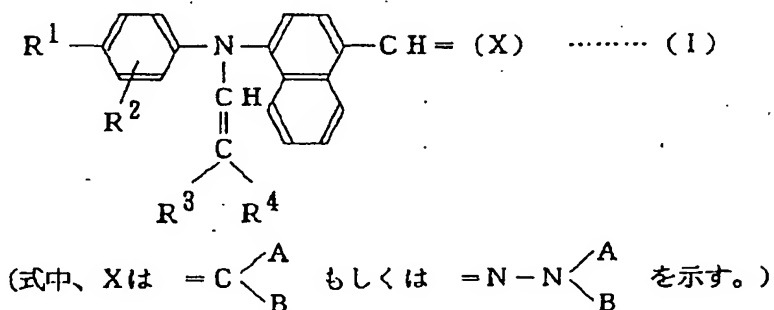
【効果】 温度、湿度に対する安定性に優れ、かつ、帯電特性が高く、繰り返し使用でも光感度の低下が起らない電子写真感光体が提供された。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に形成せしめた感光層中に、下記一般式(I)で示されるN-フェニル、N-ナ\*

\*フチルエナミン誘導体を含有せしめたことを特徴とする電子写真感光体。

【化1】

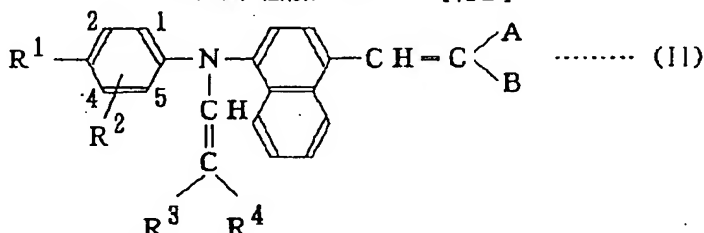


【ここで、A、Bは、水素、低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、もしくは置換基を有してもよい複素環基であり、更にA、Bは互いに環を形成してもよい(ただし、A、Bがともに水素、低級アルキル基の場合は除く)。また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素、低級アルコキシ基、低級アルキル基、もしくはハロゲンであり、更にR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに環を形成してもよい。R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は水素、低級アル\*

※キル基、もしくは置換基を有してもよいアリール基、もしくは置換基を有してもよい複素環基である(ただし、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>がともに水素の場合は除く)。】

【請求項2】 導電性支持体上に形成せしめた感光層中に、下記一般式(II)で示されるN-フェニル、N-4-ビニルナフチルエナミン誘導体を含有せしめたことを特徴とする電子写真感光体。

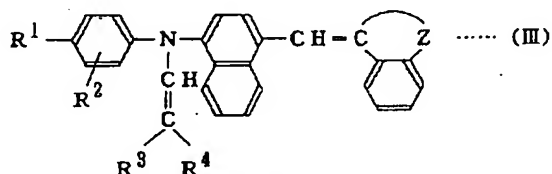
【化2】



【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素、低級アルコキシ基、低級アルキル基、もしくはハロゲンであり、更にR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに環を形成してもよい。R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は水素、低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基である(ただし、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>がともに水素の場合は除く)。A、Bは水素、低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、もしくは置換基を有してもよい複素環基であり、更にA、Bは互いに環を形成してもよい(ただし、A、Bがともに水素、低級アルキル基の場合は除く)。】

【請求項3】 前記一般式(II)で示される化合物が下記一般式(III)で示される化合物である請求項2記載の電子写真感光体。

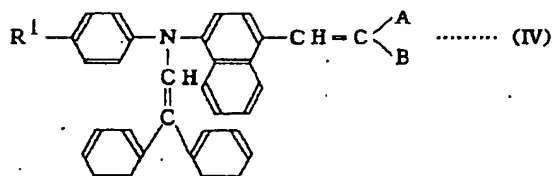
【化3】



(式中、Zは5員環、6員環を形成するに必要な残基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は請求項2と同義である。)

【請求項4】 前記一般式(II)で示される化合物が下記一般式(IV)で示される化合物である請求項2記載の電子写真感光体。

【化4】

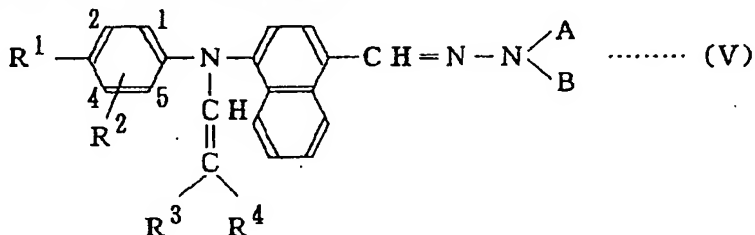


(式中R<sup>1</sup>、A、Bは請求項2と同義である。)

3

【請求項5】 前記感光体が電荷移動物質と電荷発生物質を含有し、当該電荷移動物質が、前記一般式 (II) で示される N - フェニル、N - 4 - ビニルナフチルエナミン誘導体である請求項2記載の電子写真感光体。

【請求項6】 導電性支持体上に形成せしめた感光層中\*



【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素、低級アルコキシ基、低級アルキル基、もしくはハロゲンであり、更にR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は互いに環を形成してもよい。R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は水素、低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、もしくは置換基を有してもよい複素環基である（ただし、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>がともに水素の場合は除く）。A、Bは低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有し※20

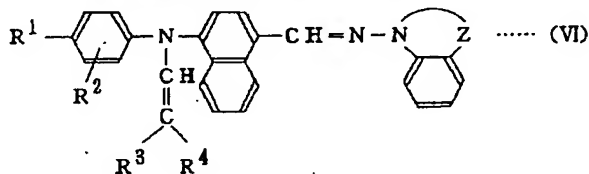
\*に下記一般式 (V) で示されるエナミン基含有ヒドラゾン化合物を含有せしめた事の特徴とする電子写真感光体。

【化5】

※てもよいアラルキル基、もしくは置換基を有してもよい複素環基であり、更にA、Bは互いに環を形成してもよい。】

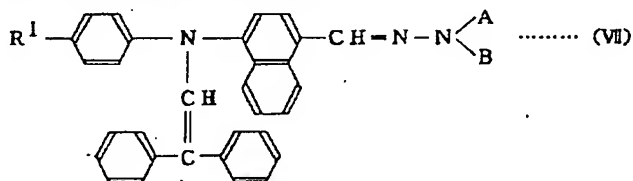
【請求項7】 前記一般式 (V) で示されるエナミン基含有ヒドラゾン化合物が下記一般式 (VI) で示される化合物である請求項6記載の電子写真感光体。

【化6】



（式中、Zは5員環、6員環を形成するに必要な残基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は請求項6と同義である。）

【請求項8】 前記一般式 (V) で示されるエナミン基★30



（式中、R<sup>1</sup>、A、Bは請求項6と同義である。）

【請求項9】 前記感光体が電荷移動物質と電荷発生物質を含有し、当該電荷移動物質が、前記一般式 (V) で示されるエナミン基含有ヒドラゾン化合物である請求項1記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真感光体に関し、さらに詳しくは、導電性支持体上に形成せしめた感光層の中に含有せしめる電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真技術において、電子写真感光体の感光層には、無機物質であるセレン、硫化カド

★含有ヒドラゾン化合物が下記一般式 (VII) で示される化合物である請求項1記載の電子写真感光体。

【化7】

ミウム、アモルファスシリコン、酸化亜鉛などが広く使用されているが、近年有機物質の光導電性材料を電子写真感光体として用いる研究が多く行なわれている。

【0003】 ここで電子写真感光体として必要とされる基本的な性質を掲げると (1) 暗所においてコロナ放電による電荷の帯電性が高いこと、(2) 得られたコロナ帯電による電荷が暗所において減衰の少ないこと、

(3) 光の照射によって電荷が速やかに散逸すること、(4) 光の照射後の残留電荷が少ないこと、(5) 繰り返し使用時による残留電位の増加、初期電位の減下が少ないこと、(6) 気温、湿度により電子写真特性の変化が少ないこと、などである。

【0004】 従来の無機物質電子写真感光体であるセレン、硫化カドミウムなどは、基本的な性質の面では感光

体としての条件を備えているが、製造上の問題、例えば毒性が強い、皮膜性が困難である、可塑性が余りない、製造コストが高いなどの欠点を有している。更に将来的に見るならば、資源の枯渇により、生産に限りのあるこれら無機物質よりも、また、毒性による公害の面においても、無機物質から有機物質の感光体の使用が望まれている。これらの点に鑑みて、近年有機物質からなる電子写真感光体の研究が盛んに行なわれ、種々の有機物質を用いた電子写真感光体が提案され、実用化されているものもある。

【0005】一般的に見て、有機物は、無機物に比べて、透明性が良く、軽量で成膜性も容易で、正、負の両帯電性を有しており、感光体の製造も容易であるなどの利点を有する。今までに提案されている有機系の電子写真感光体の代表的なものとして、例えば、ポリビニルカルバゾール及びその誘電体があるが、これらは必ずしも皮膜性や可塑性、溶解性、接着性などが充分でなく、また、ポリビニルカルバゾールをビリリウム塩色素で増感したもの（特公昭48-25658）や、ポリビニルカルバゾールと2, 4, 7-トリニトロフロレノンで増感したもの（米国特許第3484237号）などの改良\*

\*されたものもあるが、先に掲げた感光体としての要求される基本的な性質、更には機械的強度、高耐久性などの要求を満足するものは、未だ充分に得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度で高耐久性を有する電子写真感光体を提供することである。特に、温湿度に対する安定性に優れ、かつ帯電特性が高く、繰り返し使用でも光感度の低下がほとんど起らない電子写真感光体を提供することである。

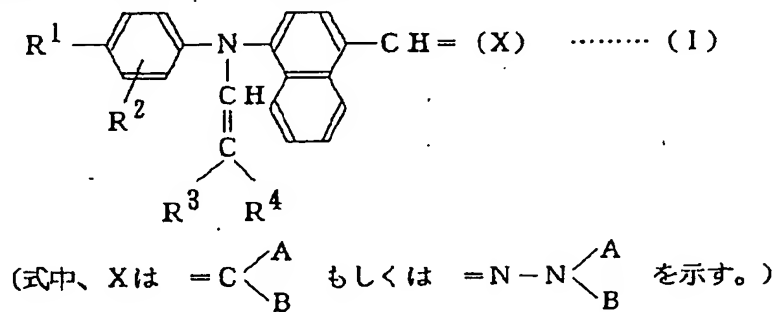
10 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的の高感度及び高耐久性を有する光導電性物質の研究を行なった結果、特定の構造を有するN-フェニル、N-ナフチルエナミン誘導体が有効であることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、

【0008】本発明の電子写真感光体は導電性支持体上に形成せしめた感光層中に、下記一般式（I）で示されるN-フェニル、N-ナフチルエナミン誘導体を含有せしめたことを特徴とする。

20 【0009】

【化8】



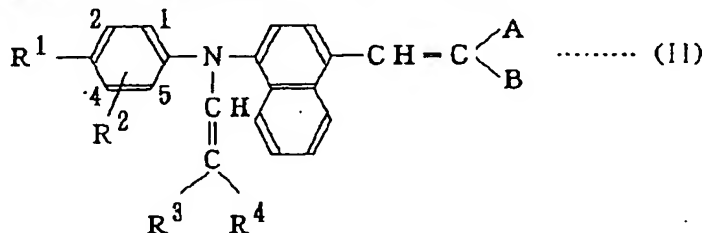
【0010】【ここで、A、Bは、水素、低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、もしくは置換基を有してもよい複素環基であり、更にA、Bは互いに環を形成してもよい（ただし、A、Bがともに水素、低級アルキル基の場合は除く）。また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素、低級アルコキシ基、低級アルキル基、もしくはハロゲンであり、更にR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに環を形成してもよい。R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は水

※基、もしくは置換基を有してもよい複素環基である（ただし、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>がともに水素の場合は除く）。】

【0011】本発明の電子写真感光体の第一の発明は、導電性支持体上に形成せしめた感光層中に、下記一般式（II）で示されるN-フェニル、N-4-ビニルナフチルエナミン誘導体（以下、ビニルナフチルエナミン誘導体という）を含有せしめたことを特徴とする。

40 【0012】

【化9】



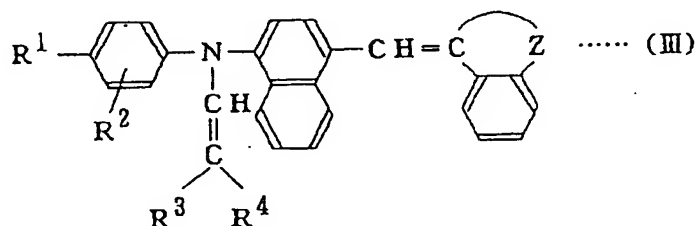
【0013】【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素、低級アルコキシ基、低級アルキル基、もしくはハロゲンであり、更に

R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は互いに環を形成してもよい。R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> は水素、低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基である（ただし、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> がともに水素の場合は除く）。A、Bは水素、低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、もしくは置換基を有してもよい複素環基であり、更にA、Bは互いに環を形\*

\*成してもよい（ただし、A、Bがともに水素、低級アルキル基の場合は除く）。] 一般式 (II) で示されるビニルナフチルエナミン誘導体の好ましい化合物としては、つぎの一般式 (III) および (IV) で示される化合物をあげることができる。

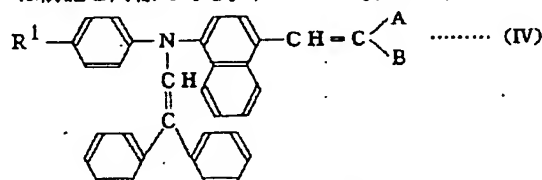
【0014】

【化10】



(式中、Zは5員環、6員環を形成するに必要な残基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は前記と同様である。) ※ 【0015】

【化11】



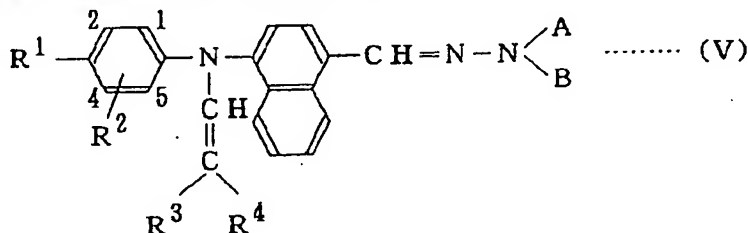
(式中R<sup>1</sup>、A、Bは前記と同じである。) また、前記感光体が電荷移動物質と電荷発生物質を含有し、当該電荷移動物質が、前記一般式 (II) で示されるビニルナフチルエナミン誘導体である電子写真感光体が好ましい。

【0016】本発明の電子写真感光体の第二の発明は、★

★導電性支持体上に形成せしめた感光層中に下記一般式 (V) で示されるエナミン基含有ヒドラゾン化合物を含有せしめた事の特徴とする。

【0017】

【化12】



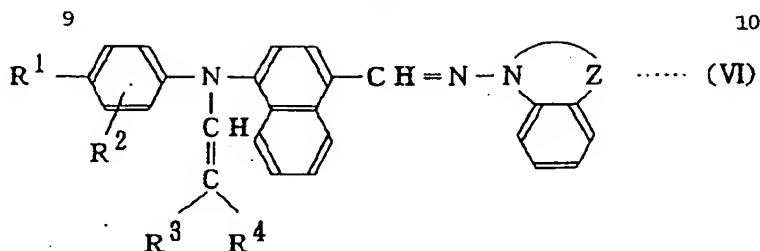
【0018】【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素、低級アルコキシ基、低級アルキル基、もしくはハロゲンであり、更にR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は互いに環を形成してもよい。R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は水素、低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、もしくは置換基を有してもよい複素環基である（ただし、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>がともに水素の場合は除く）。A、Bは低級アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、もしくは置換基を

有してもよい複素環基であり、更にA、Bは互いに環を形成してもよい。]

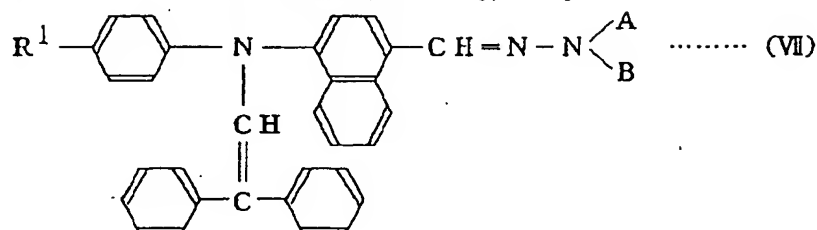
【0019】一般式 (V) で示されるエナミン基含有ヒドラゾン化合物の好ましい化合物としては、つぎの一般式 (VI) および (VII) で示される化合物をあげることができる。

【0020】

【化13】



【0021】（式中、Zは5員環、6員環を形成するに必要な残基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は前記と同様である。）  
 【化14】

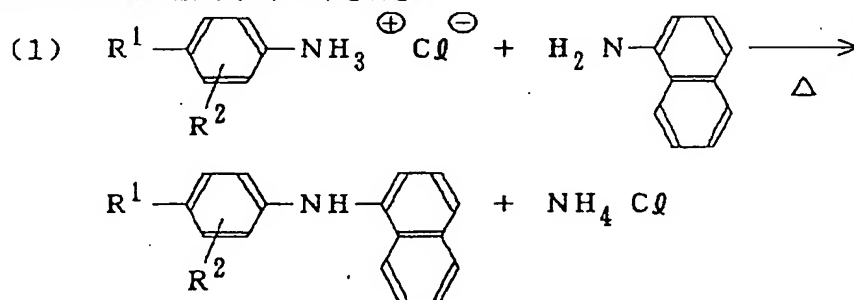


（式中、R<sup>1</sup>、A、Bは前記と同じである。）また、前記感光体が電荷移動物質と電荷発生物質を含有し、当該電荷移動物質が、前記一般式（V）で示されるエナミン基含有ヒドラゾン化合物である電子写真感光体が好ましい。

※ビニルナフチルエナミン誘導体は、通常、以下の反応式（1）、（2）、（3）、（4）のプロセスで合成される。

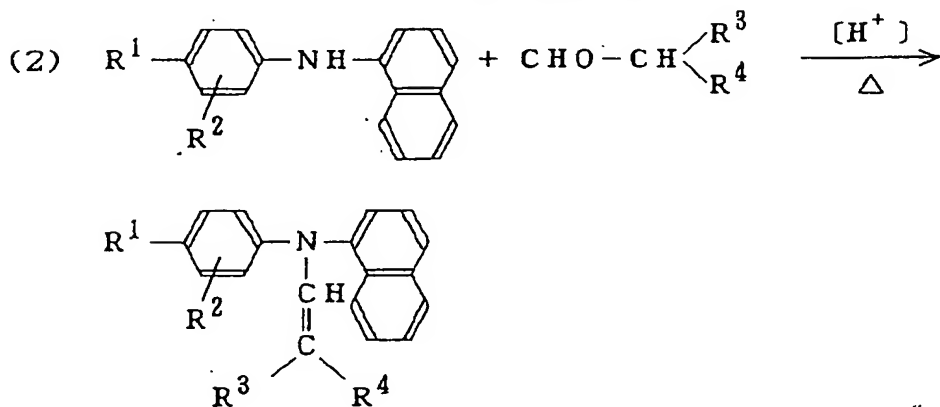
【0023】  
 【化15】

【0022】本発明にかかわる一般式（II）で示される※



【0024】

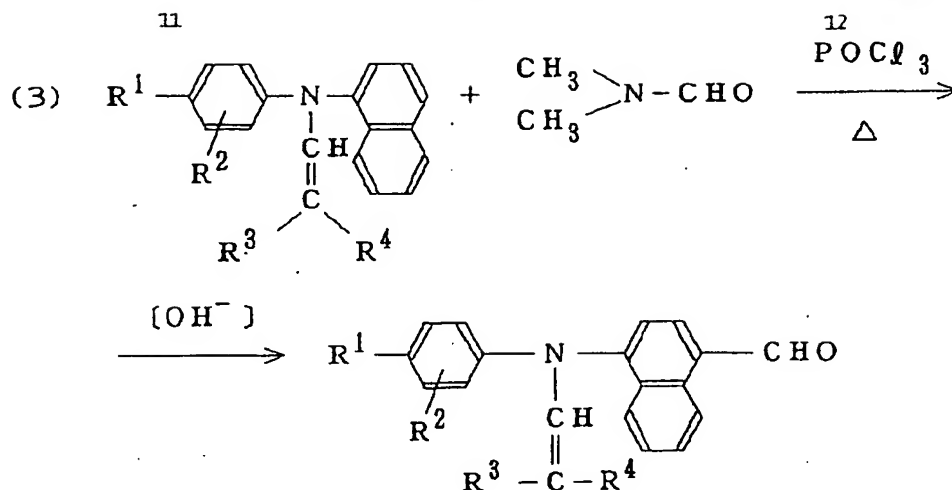
★★【化16】



【0025】

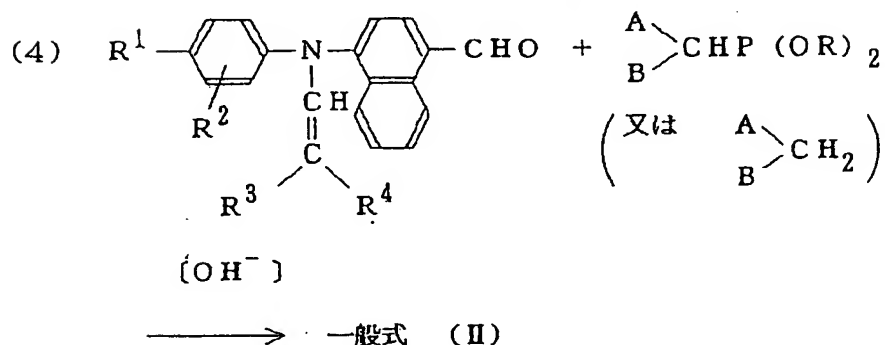
【化17】

(7)



【0026】

\* \* 【化18】



(上記反応式中の式(4)のRが低級アルキル基である以外は各記号は一般式(II)と同義である。)

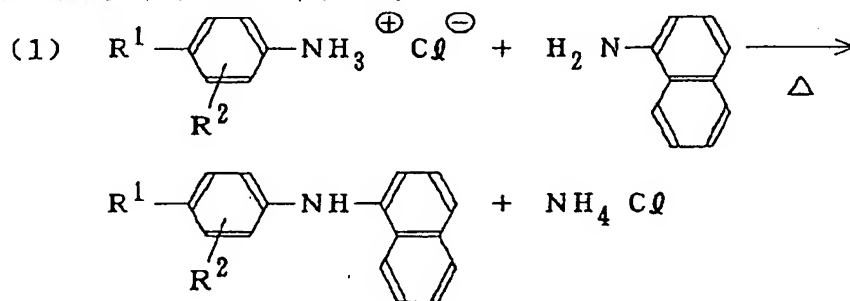
【0027】すなわち、(1)において、オートクレープ中の加熱反応で、第2級アミンを得る。(2)において、該第2級アミンとアルデヒドをP-トルエンスルホン酸、無水酢酸を触媒として加熱反応することによりエナミン化合物を得る。(3)において、塩化ホスホルルの存在下、該エナミン化合物にN,Nジメチルホルムアミドを反応させるいわゆるビルスマイヤー反応によって、ホルミル化合物を得る。(4)において、アルカリ※

※性触媒の存在下、該ホルミル化合物に置換基A、Bを含む化合物を反応させ目的のビニルナフチルエナミン誘導体を得る。

【0028】また、本発明にかゝわる一般式(V)のエナミン基含有ヒドラゾン化合物は、以下の反応式(1)、(2)、(3)、(4')のプロセスで合成される。

【0029】

【化19】



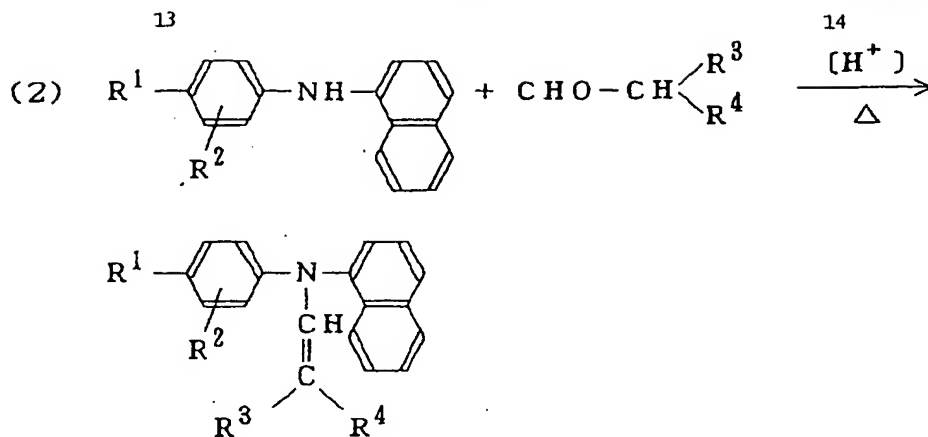
【0030】

【化20】



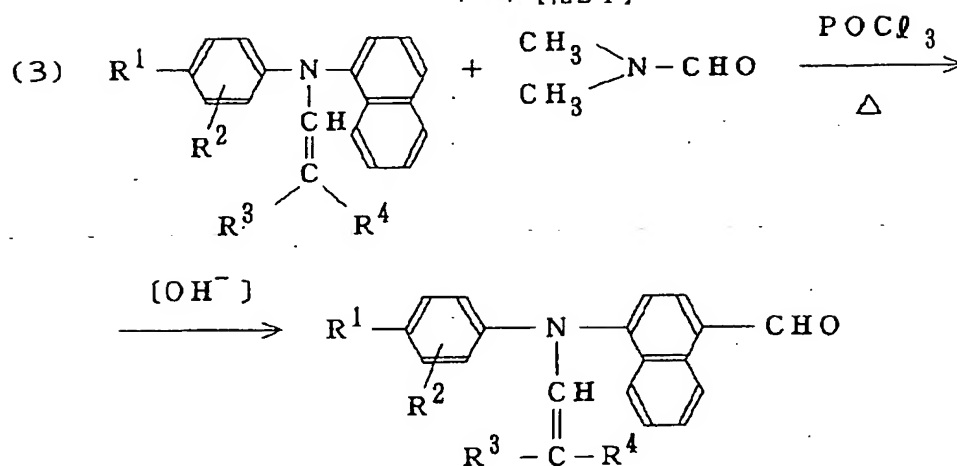
(8)

特開平6-43674



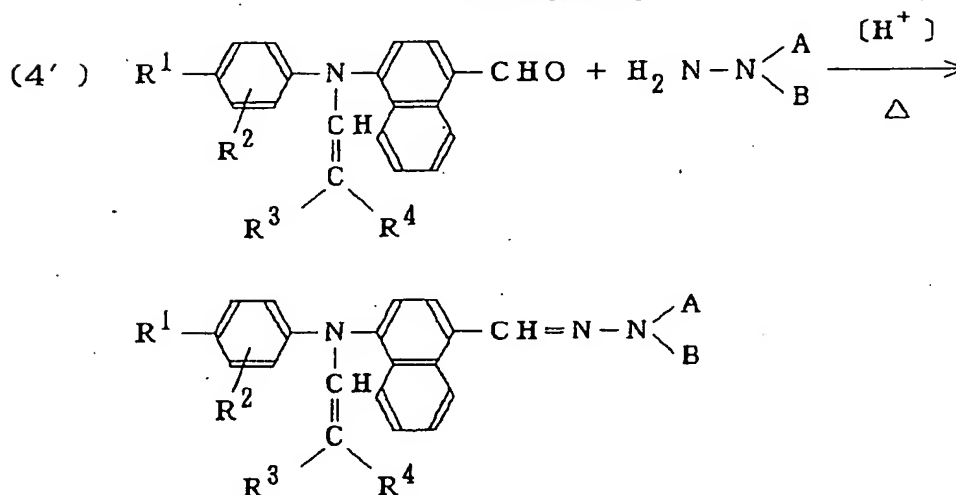
【0031】

\* \* 【化21】



【0032】

※30※ 【化22】



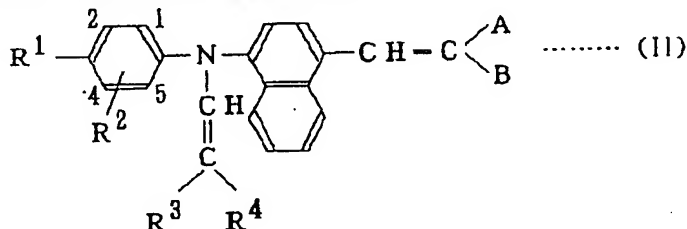
【0033】すなわち、(1)において、オートクレープ中の加熱反応で、第2級アミンを得る。(2)において、該第2級アミンとアルデヒドをP-トルエンスルホン酸、無水酢酸を触媒として加熱反応することによりエ

ナミン化合物を得る。(3)において、塩化ホスホリルの存在下、該エナミン化合物にN,Nジメチルホルムアミドを反応させるいわゆるヒルスマイヤー反応によって、ホルミル化合物を得る。(4')において酸の存在

15

下、該ホルミル化合物にN-ジ置換ヒドラジン化合物を反応させて目的のエナミン基含有ヒドラゾン化合物を得る。

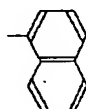
【0034】本発明の電子写真感光体に用いるつぎの一般式(II)で示されるビニルナフチルエナミン誘導体の具体的な例として、例えば、一般式(II)の置換基がそ\*



ただし、表1～表6の中の化24～化43は下記の式で示す基を表し、Phはフェニル基を表す。

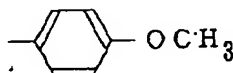
【0036】

【化24】



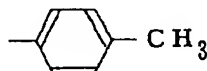
【0037】

【化25】



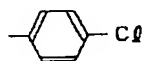
【0038】

【化26】



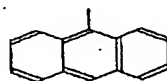
【0039】

【化27】



【0040】

【化28】



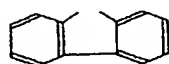
【0041】

【化29】



【0042】

【化30】



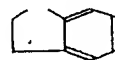
\*れそれつぎの表1～3に示すような、例示化合物が挙げられるが、これによって本発明の化合物が限定されるものではない。

【0035】

【化23】

【0043】

【化31】



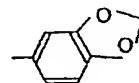
【0044】

20 【化32】



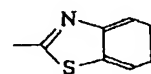
【0045】

【化33】



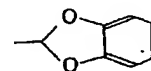
【0046】

30 【化34】



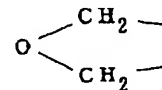
【0047】

【化35】



【0048】

40 【化36】



【0049】

【化37】

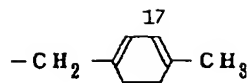


【0050】

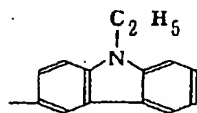
50 【化38】

(10)

特開平6-43674



[0051]  
[化39]

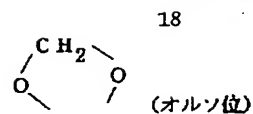


[0052]  
[化40]

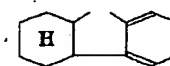


[0053]  
[化41]

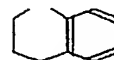
\*



[0054]  
[化42]



10 [0055]  
[化43]



[0056]  
[表1]

\*

例示 化合 物No.	一般式 (II) の置換基					
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	B
1	H	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph
2	H	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	化24
3	H	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-CH <sub>3</sub>
4	H	H	-Ph	-Ph	-Ph	-Ph
5	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph
6	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	化25
7	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	化26
8	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph
9	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	化27
10	-CH <sub>3</sub>	1-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	化28
11	-CH <sub>3</sub>	1-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	H	-Ph
12	-CH <sub>3</sub>	1-Cl	-Ph	-Ph	H	-Ph
13	-CH <sub>3</sub>	1-OCH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	H	化27
14'	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-Ph	-Ph	H	-Ph
15	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-CH <sub>3</sub>	-Ph
16'	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	-Ph	-Ph	H	-Ph
17	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	化25	化25	H	化25
18	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	-Ph	-Ph	-Ph	-Ph
19	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	-Ph
20	H	H	-Ph	-Ph	H	化29
21	H	2-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	H	化27
22	H	2-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	H	化25
23	H	2-Cl	-CH <sub>3</sub>	-Ph	H	-Ph

[表2]

例示 化合 物No.	一般式 (II) の置換基					
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	B
24*	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	H	-Ph
25*	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	H	化24
26*	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	H	化26
27*	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	( 化30 )	
28	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	( 化31 )	
29	-CH <sub>3</sub>	1-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	( 化30 )	
30	-OCH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	化32
31	-OCH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph
32	-OCH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-Ph	H	化28
33	-OCH <sub>3</sub>	H	化32	化32	H	-Ph
34*	-OCH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	H	-Ph
35	-OCH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	H	化26
36	-OCH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>	化33	化33	H	化34
37	-OCH <sub>3</sub>	1-Cl	-Ph	-Ph	-CH <sub>3</sub>	-Ph
38	-OCH <sub>3</sub>	1-Cl	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	-Ph
39	-OCH <sub>3</sub>	1-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	H	化27
40	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	化25	化25	H	化24
41	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-Ph	-Ph	H	化35
42	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-Ph	-Ph	H	-Ph
43	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	化26	化26	H	-Ph
44	-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-Ph	-Ph	H	化27
45	-OCH <sub>2</sub> Ph	H	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	-Ph

【表3】

例示 化合 物No.	一般式 (II) の置換基					
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	B
46	-OCH <sub>3</sub>	H	H	-Ph	( 化31 )	
47*	-OCH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	( 化31 )	
48	-OCH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>	化25	化25	( 化30 )	
49*	( 化36 )		-Ph	-Ph	H	-Ph
50*	( 化36 )		-Ph	-Ph	H	化25
51*	( 化36 )		-Ph	-Ph	-Ph	-Ph
52	-Cl	H	-CH <sub>3</sub>	-Ph	H	-Ph
53	-Cl	H	-Ph	-Ph	H	化26
54	-Cl	H	-Ph	-Ph	-Ph	-Ph

	21					22
55	-C1	H	-CH <sub>3</sub>	-Ph	H	化24
56	-C1	1-C1	-Ph	-Ph	H	-Ph
57	-C1	1-C1	-Ph	-Ph	H	化25
58	-C1	2-C1	-Ph	-Ph	H	-Ph
59	-C1	1-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	H	-Ph
60	-C1	1-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-Ph
61	-Br	H	化27	化27	H	化29
62	-Br	H	-Ph	-Ph	H	-Ph
63	-Br	H	-Ph	-Ph	H	化37
64	( 化36 )		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph
65*	( 化36 )		-Ph	-Ph	( 化30 )	
66	( 化36 )		化25	化25	( 化30 )	
67	( 化36 )		-Ph	-Ph	( 化31 )	

【0057】これら例示化合物の中で、電子写真特性に優れ、かつコスト面、合成面でも問題点の少ないのはR<sup>1</sup>がメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、クロル、メチレンジオキシ基であり、R<sup>2</sup>は水素、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は両方がフェニル基、A、Bは両方がフェニル基または一方がフェニル基もしくはナフチル基であり、具体的には表1～表3において\*印で示した例示化合物No. 14、No. 16、No. 24、No. 25、No. 26、No. 27、No. 34、No. 47、No. 49、No. 50、No. 51、No. 65などである。

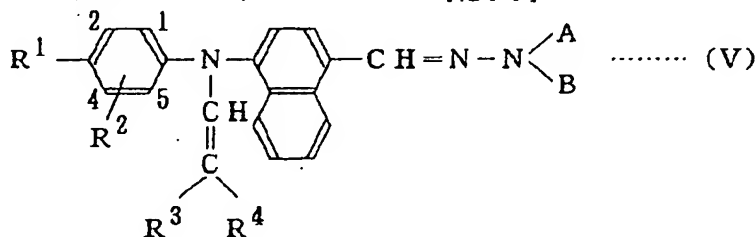
【0058】また、4-(2,2-ジフェニルビニル)トリフェニルアミン、9-(4-メトキシフェニル)-3-(4-メトキシスチリル)カルバゾール、4-

\* (3,5-ジメチルスチリル)-4'-メチルトリフェニルアミンなどのスチリル化合物、ヒドラゾン化合物、オキサゾール化合物、トリフェニルアミン化合物、エナミン化合物などを混合することにより、高性能性が発揮する場合も考えられる。

20 【0059】本発明の電子写真感光体に用いる一般式(V)で示されるエナミン基含有ヒドラゾン化合物の具体的な例として、例えば一般式(V)の置換基がそれぞれつぎの表4～6に示すような例示化合物が挙げられるが、これによって本発明の化合物が限定されるものではない。

【0060】

\* 【化44】



【0061】

【表4】

例示 化合 物No.	一般式 (V) の置換基					
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	B
101	H	H	H	-Ph	-Ph	-Ph
102	H	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph
103	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	-Ph
104	H	H	-Ph	-Ph	-Ph	-Ph
105	H	H	-Ph	-Ph	-CH <sub>3</sub>	-Ph
106	H	H	-Ph	-Ph	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	化26
107	H	H	-Ph	-Ph	-CH <sub>2</sub> Ph	化26
108	H	H	化25	化25	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	化27
109	-CH <sub>3</sub>	H	H	-Ph	-Ph	-Ph
110	-CH <sub>3</sub>	H	H	-Ph	-CH <sub>3</sub>	-Ph
111	-CH <sub>3</sub>	H	H	-Ph	-Ph	-Ph
112	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph
113	-CH <sub>3</sub>	H	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Ph
114	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-Ph	化25	化25
115*	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	-CH <sub>3</sub>	-Ph
116*	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	-Ph	-Ph
117	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	化38	化26
118*	-CH <sub>3</sub>	H	化25	化25	-Ph	-Ph
119	-CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph
120	-CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	-CH <sub>3</sub>	-Ph
121	-CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	-Ph	-Ph
122	-CH <sub>3</sub>	1-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-CH <sub>2</sub> Ph	化39
123	-CH <sub>3</sub>	2-Cl	-Ph	-Ph	-Ph	-Ph

【表5】

例示 化合 物No.	一般式 (V) の置換基					
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	B
124	-CH <sub>3</sub>	2-Cl	化25	化25	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-Ph
125	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	化40
126*	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	-Ph
127*	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-Ph	-Ph	-CH <sub>3</sub>	-Ph
128	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph
129	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	化24
130	-Cl	1-Cl	-Ph	-Ph	-CH <sub>3</sub>	化32
131	-Cl	H	化25	化25	化38	化24
132	-Cl	2-CH <sub>3</sub>	H	-Ph	-CH <sub>3</sub>	-Ph
133	-Cl	H	-Ph	-Ph	-CH <sub>3</sub>	-Ph

25						26
134	-Cl	H	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-CH <sub>3</sub>	化39
135	-Br	H	H	-Ph	-CH <sub>2</sub> Ph	-Ph
136	H	H	-Ph	-Ph	-Ph	-Ph
137	H	1-CH <sub>3</sub>	-Ph	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	化32
138	H	H	-Ph	-Ph	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-Ph
139*	-OCH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	-Ph	-Ph
140*	-OCH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-Ph
141	-OCH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Ph
142	-OCH <sub>3</sub>	H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	化26	化26
143	-OCH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	化32
144	-OCH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	化37	-CH <sub>3</sub>	化37
145*	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-Ph	-Ph	-CH <sub>3</sub>	-Ph

【表6】

例示 化合物 No.	一般式 (V) の置換基					
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	B
146	( 化41 )		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph
147	( 化41 )		化26	化26	-Ph	-Ph
148	( 化41 )		-CH <sub>3</sub>	-Ph	化26	化26
149*	( 化41 )		-Ph	-Ph	-CH <sub>3</sub>	-Ph
150	( 化41 )		-Ph	-Ph	-CH <sub>2</sub> Ph	化34
151	( 化41 )		m-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-Ph	-CH <sub>3</sub>	化26
152	( 化41 )		-Ph	-Ph	( 化31 )	
153	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	( 化31 )	
154	-CH <sub>3</sub>	H	化25	化25	( 化31 )	
155	-CH <sub>3</sub>	H	-Ph	-Ph	( 化43 )	
156	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	( 化42 )	
157	-OCH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	化32	( 化30 )	
158	-OCH <sub>3</sub>	2-OCH <sub>3</sub>	-Ph	-Ph	( 化31 )	
159	H	H	-Ph	-Ph	( 化42 )	
160	H	H	-Ph	化25	( 化43 )	
161	Cl	H	-CH <sub>3</sub>	-Ph	( 化43 )	

【0062】これら例示化合物の中で、電子写真特性に優れ、かつコスト面、合成面でも問題点の少ないのはR<sup>1</sup>が電子供与基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>がアリール基、A、Bがメチル基、又はアリール基であり、具体的には表4

～表6において\*印で示した例示化合物No. 115、No. 116、No. 118、No. 126、No. 127、No. 139、No. 140、No. 145、No. 149などである。

【0063】また、例えばP-[N、N-ジ-(P-トリル)アミノ]ベンズアルデヒド-N'、N'-ジフェニルヒドラゾン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N'、N'-ジフェニルヒドラゾン、4-[N-(2,2-ジフェニルビニリデン)-N-フェニルアミノ]ベンズアルデヒド-N'-メチル、-N'-フェ

ニルヒドラゾンなどの他のヒドラゾン化合物、ジ-(P-トリル)フェニルアミン、ジフェニル-(2-フロニル)アミンなどのトリアリールアミン化合物、4-(4-クロロスチリル)-4'-メチルトリフェニルアミン、4-メトキシ-4'-(4-メトキシスチリル)トリフェニルアミンなどのスチリル化合物、その他ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物などを含有させてもよい。

【0064】本発明の電子写真感光体は、以上に示した化合物を1種類あるいは2種類以上含有することにより、極めて高性能を発揮する。

【0065】本発明の電子写真感光体を模式的に図1～6で説明する。

【0066】図1は、電荷発生物質(3)と電荷移動物

質(2)を結合剤樹脂に配合した感光層(4)が、導電性支持体(1)上に形成された感光体である。

【0067】図2は、感光層として電荷発生物質を含有した層(6)と、電荷移動物質(2)を含有した層(5)を、導電性支持体(1)上に積層することにより形成された感光体である。

【0068】図3は、図2の2つの層(5)と(6)が逆に形成された感光体である。図4は、図1の感光体表面にさらに表面保護層(7)を設けた感光体である。

【0069】図5は、導電性支持体(1)と感光層(4)の間に中間層(8)を設けたものであり、中間層(8)は、塗工性の改善、支持体の平滑性の向上、機械的な保護、電荷注入性改善などのために設けられる。

【0070】図6は、図2の電荷発生物質を含有した層(6)と導電性支持体(1)の間に中間層(8)を設けたものであり、中間層(8)の設置は図5の場合とほぼ同じ理由である。これら表面保護層および中間層に用いられる材料として、表面保護層としては後述の重合体フィルム形成結合剤が用いられる。

【0071】本発明の感光体における導電性支持体としては、金属ドラム、金属板、導電性加工を施した紙、プラスチックフィルムなどをあげることができる。

【0072】本発明の感光体の感光層における電荷移動物質としては、前述の一般式(I)で示されるN-フェニル、N-ナフチルエナミン誘導体が適用される。詳細には、一般式(II)で示されるN-フェニル、N-4-ビニルナフチルエナミン誘導体もしくは一般式(V)で示されるエナミン基含有ヒドラゾン化合物である。具体的には前述の表1~6の例示化合物などである。

【0073】本発明の感光体の感光層に含まれる電荷発生物質としては、つぎに示す増感染料、顔料が示される。この増感染料としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、ナイトブルー、ピクトリアブルーなどで代表されるトリフェニルメタン系染料、エリスロシン、ローダミンB、ローダミン3R、アクリジンオレンジ、フラベオシンなどに代表されるアクリジン染料、メチレンブルー、メチレングリーンなどに代表されるチアジン染料、カブリブルー、メルドラブルーなどに代表されるオキサジン染料、その他シアニン染料、スチリル染料、ビリリウム塩染料、チオビリリウム塩染料などがある。

【0074】これら染料は、単独で使用してもよいが、顔料を共存させることにより更に高い効率で電荷を発生させる場合が多い。光吸収によって極めて高い効率で電荷を発生させる光導電性の顔料としては、各種金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン、ハロゲン化無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、ペリレンイミド、ペリレン酸無水物などのペリレン系顔料、ビスアゾ系顔料、トリシアゾ系顔料などのアゾ系顔料、その他キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料などがあ

る。特に無金属フタロシアニン顔料、チタロニウムフタロシアニン顔料、フロレン、フロレノン環を含有するビスアゾ顔料、芳香族アミンからなるビスアゾ顔料、トリシアゾ顔料などを用いたものは、高い感度を与え優れた電子写真感光体を形成する。

【0075】以上にあげた電荷発生物質とは別に繰り返し使用に対しての残留電位の増加、帯電電位の低下、感度の低下などを防止する目的で種々の化学物質を添加する場合が必要となってくる。これら添加する物質としては、1-クロロアントラキノン、ベンゾキノン、2,3-ジクロロナフトキノン、ナフトキノン、4,4'-ジニトロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ニトロベンゾフェノン、4-ニトロベンザルマロンジニトリル、 $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -(P-シアノフェニル)アクリル酸エチル、9-アントラセニルメチルマロンジニトリル、1-シアノ-1-(P-ニトロフェニル)-2-(P-クロルフェニル)エチレン、2,7-ジニトロフルオレノンなどの電子吸引性化合物があげられる。その他、感光体中への添加物として、酸化防止剤、カール防止剤、レベリング剤などを必要に応じて添加することができる。

【0076】本発明の感光体におけるN-フェニル、N-ナフチルエナミン誘導体、またはビニルナフチルエナミン誘導体もしくはエナミン基含有ヒドラゾン化合物、すなわち電荷移動物質は、導電性支持体上へフィルム形成能を有する結合剤樹脂の助けを借りて皮膜にする。

【0077】この場合、更に感度を上げるためには、前述の電荷発生物質、および結合剤樹脂に可塑性を付与する物質を加えて均一な感光体皮膜にするのが望ましい。

【0078】これらフィルム形成能を有する結合剤樹脂としては、利用分野に応じて種々のものがあげられる。すなわち、複写機用もしくはプリンター用感光体の分野では、ポリスチレン、ポリビニルアセタール、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリアクリレートなどが好ましい。これらは、単独または、2種以上混合して用いてもよい。中でも、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリフェニレンオキサイドなどの樹脂は、体積抵抗値が $10^{11}\Omega$ 以上であり、また、皮膜性、電位特性などにも優れている。

【0079】また、これら結合剤樹脂の量はN-フェニル、N-ナフチルエナミン誘導体に対して重量比で0.2~20倍で好ましくは0.5~5倍の範囲である。0.5倍未満の場合は、化合物が感光体表面より析出してくるという欠点が生じ、また、5倍をこえると著しく感度低下をまねく。

【0080】印刷版に使用するためには、特にアルカリ性結合剤が必要である。アルカリ性結合剤とは、水もしくはアルコール性のアルカリ性溶剤(混合系含む)に可溶な酸性基、例えば酸無水物基、カルボキシル基、フェ

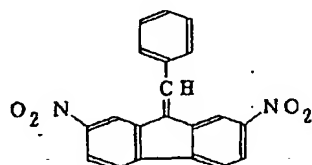


ノール性水酸基、スルホン酸基、スルホンアミド基、またはスルホンイミド基を有する高分子物質である。

【0081】これらアルカリ性結合剤は通常酸価が100以上の高い値を持っていることが好ましい。これらの酸価の高い高分子物質すなわち結合剤樹脂はアルカリ性溶剤に易溶もしくは容易に膨潤化する。これら結合剤樹脂としては、例えばスチレン：無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル：無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル：クロトン酸共重合体、メタクリル酸：メタクリル酸エステル共重合体、フェノール樹脂、メタクリル酸：スチレン：メタクリル酸エステル共重合体などが示される。また、これら結合剤樹脂の量は前記複写機用感光体の場合とほぼ同じでよい。

【0082】表面保護層には、2, 4, 7-トリニトロフロレン、下記の式

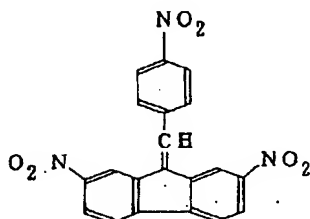
【化45】



で示される2, 7-ジニトロ-9-ベンジリデンフロレン、下記の式

【0083】

【化46】



【0084】で示される2, 7-ジニトロ-9-(4'-ニトロベンジリデン)フロレンなどの電子吸引性物質を加えてもよい。また、表面保護層の厚みは0.1μm~3μm程度が望ましい。

【0085】中間層としては、ポリイミド、ポリアミド、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロースなどの合成樹脂、天然樹脂が用いられる。場合によっては導電性カーボンブラック、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなどを加えてもよい。また、膜厚は0.2μm~10μm程度が好ましい。

【0086】本発明の感光体は、感光体の形態に応じて、上記の種々の添加物質と共にN-フェニル・N-ナフチルエナミン誘導体を適当な溶剤中に溶解または分散して、塗布液とし、これを先に述べた導電性支持体上に塗布・乾燥して感光体を製造する。

【0087】塗布溶剤としては、ベンゼン、トルエン、

キシレン、モノクロルベンゼン、などの芳香族炭化水素、ジオキサン、ジメトキシメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、塩化メチレンなどの溶剤の単独または2種以上の混合溶剤または必要に応じてアルコール類、アセトニトリル、メチルエチルケトンなどの溶剤を更に加えて使用することができる。

【0088】本発明の感光体において、N-フェニル、N-ナフチルエナミン誘導体、またはビニルナフチルエナミン誘導体もしくはエナミン基含有ヒドラゾン化合物を用いる態様には種々の方法が考えられる。たとえば、該誘導体もしくは化合物を電荷移動物質とし、電荷発生物質や電子吸引性化合物を添加して、結合剤樹脂中に溶解もしくは分散させたものを感光層として導電性支持体上に塗布した感光体を示すことができる。(図1参照)

【0089】また、電荷発生効率の高い電荷発生層と電荷移動層とからなる積層構造の感光層とする。すなわち、(増感)染料もしくは顔料を主体とした電荷発生層の上に、該誘導体もしくは化合物を、必要によって、酸化防止化合物や電子吸引性化合物を添加して結合剤樹脂中に溶解もしくは分散させこれを電荷移動層として積層して感光層として、この感光層を導電性支持体上に積層した感光体を示すことができる。(図2参照)

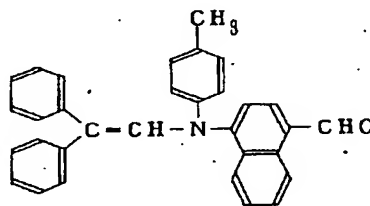
【0090】

【実施例】本発明の感光体を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより、なんら限定されるものではない。実施例で使用する例示化合物の合成例を下記する。

【0091】合成例1(例示化合物No. 26の合成)

① 4-[N-(2', 2'-ジフェニルビニリデン), N-(p-トリル)アミノ], α-ナフトアルデヒド(下記構造式)の合成

【化47】



4-[N-(2', 2'-ジフェニルビニリデン), N-(p-トリル)アミノ]ナフタレンを10倍モルのジメチルホルムアミドに溶かし、氷冷下、1.2倍モルのオキシ塩化リンと3倍モルのジメチルホルムアミド混合液に加え、次いで浴温80℃で反応させる。次にこの反応液を氷水中に加え、続いて4N-水酸化ナトリウム水溶液で全体のpHを7以上にし、析出した固体を取り出し十分水洗を行なう。このようにして得られた固体をイソプロパノールより再結晶を行ない白色粉末(融点163.0~162.5℃)を得る。収率は83.5%である。

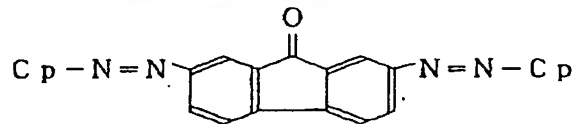
31

## 【0092】② 例示化合物No. 26の合成

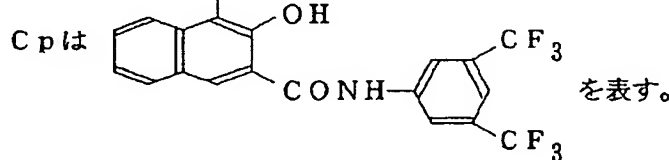
上記アルデヒド体をジメチルホルムアミドに必要最小限に溶かしこれにフェニルメチルホスホン酸ジエチルをアルデヒドと等モルを加える。これにカリウム-*t*-ブトキシサイド1.5倍モルを室温下で加え攪拌を行なう。このようにして得た反応液を水中で希釈し、析出した結晶を取り出し、十分水洗を行なう。このようにして得られた固体をメタノールより再結晶を行ない黄白色の針状結晶（融点80.5～82.0℃）を得る。収率は78.5（％）である。

【0093】合成例2（例示化合物No. 115の合成）  
合成例1の①で合成したアルデヒド体とN-メチル-N-フェニルヒドラジン等を等モルイソプロピルアルコール中に加え、加熱攪拌することにより、白色粉末が直ちに得られる。この粉末を酢酸エチルより再結晶を行ない粒状の白色結晶（126.5～128.0℃）を得る。収率は91.7（％）である。他の例示化合物も上記合成例に準じて容易に合成することができる。

【0094】また、実施例で作製した電子写真感光体 \*



たゞし



【0097】で示されるビスアゾ顔料を該樹脂と同重量加え、ついで直径1.5mmのガラスビーズと一緒にペイントコンディショナー（レッドレベル社製）中で約2時間分散を行ない電荷発生物質溶液を得た。

【0098】つぎにアルミ蒸着のポリエステルフィルム（膜厚80μ）を導電性支持体として、その支持体上に上記で得られた溶液をドクターブレード法により塗布し、乾燥して、電荷発生層を作製した。乾燥後の膜厚は0.2μであった。この電荷発生層の上に、合成例1で得られた例示化合物No. 26の1gをポリアクリレート

32

\*は、静電記録紙試験装置（川口電機製SP-428）により電子写真特性を評価した。測定条件は（加電圧：-6KV、スタティック No. 3）であり、白色光照射（照射光=5 lux）による-700から-100Vに減衰さすに要する露光量 $E_{100}$ 。（ルクス・秒）及び初期電位V。（-ボルト）を測定した。更に同装置を用いて、加電-除電（除電光：白色光で40ルクスで1秒照射）を1サイクルとして、1万回同様の操作を行なった後の初期電位V。（-ボルト）及び $E_{100}$ 。（ルクス・秒）を測定した。これらのV.及び $E_{100}$ の変化で、連続使用時の劣化の度合を調べた。これらの結果を表7、表8に示す。

## 【0095】実施例1

ポリビニルブチラール樹脂（日信化学工業社製エスレックB）の1%テトラヒドロフラン（THF）溶液中に、式

【0096】

【化48】

（ユニチカ製U-100）1.2gを塩化メチレンに溶かした15%の溶液をスキージングドクターにより塗布し、乾燥膜厚20μの電荷移動層を作製し、電子写真感光体を得た。（図2参照）特性評価を表7に示す。

## 【0099】実施例2～5

例示化合物をNo. 24, No. 34, No. 49, No. 65にかえる以外は、実施例1と同様にして、電子写真感光体を得た。特性の評価を表7に示す。

【0100】

【表7】

40

電子写真 感光体	例示 化合物 No.	加 電 - 除 電			
		1 回 目 後		10000回後	
		初期電位	露光量*	初期電位	露光量*
		$V_0$ (-ボルト)	$E_{100}$ (ルクス・秒)	$V_0$ (-ボルト)	$E_{100}$ (ルクス・秒)
実施例1	26	860	1.0	830	1.0
実施例2	24	830	1.0	815	1.0
実施例3	34	845	0.9	810	0.9
実施例4	49	865	1.0	840	1.0
実施例5	65	815	1.8	790	1.7

\* -700から-100Vに減衰さすに要する露光量

#### 【0101】実施例6

x型無金属フタロシアニン（大日本インキ社製、ファストゲンブルー8120）0.4gを塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（積水化学社製エスレックスM）0.3gを溶かした酢酸エチル溶液30ml中に加え、ペイントコンディショナー中で約20分間分散を行ないドクターブレイド法によりアルミ蒸着のポリエステルフィルム上に塗布し、乾燥後の膜厚0.4μになるように電荷発生層を形成させた。

【0102】この電荷発生層の上に例示化合物No. 25の化合物（融点90.5~92.0℃）を含有したポリアクリレート（電荷移動層）を積層して2層構成からなる電子写真感光体を作製した。この感光体の780nmの分光感度を電位半減に要したエネルギー（ $E_{1/2}$ ）及び初期電位（V.）を求めたところ、 $V_0 = 720$ ボルト、\*

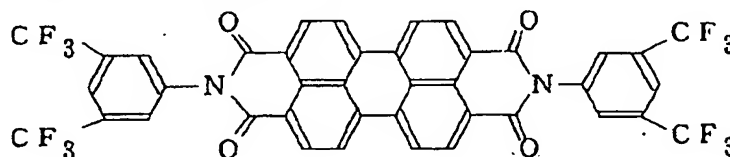
\*  $E_{1/2} = 2.3$ （エルグ/cm<sup>2</sup>）と非常に感度の高い、かつ高帯電性の感光体であった。またシャープ社製レーザープリンター（WD-580P）を改造し、ドラム部にこの感光体をはりつけ、連続コピーを1万回行ない、初期電位低下、感度の低下の度合を調べた。その結果は $V_0 = 700$ （ボルト）、 $E_{1/2} = 2.2$ （エルグ/cm<sup>2</sup>）と第1回目と比べて大きな値の変動は見られなかった。

#### 【0103】実施例7

表面にアルマイト処理を施したアルミ板を導電性支持体とし、その上に部分ケン化した酢酸ビニルポリマーを塗布し0.8μ中間層を形成した。この上に、

#### 【0104】式

【化49】



【0105】で示されるベリリイミド系顔料0.2gおよびポリカーボネート樹脂（K-1300 帝人化成（株）製）10gをクロルベンゼン20g、塩化メチレン100gとともにボールミルポットに入れ24時間分散しこの分散液に例示化合物No. 34（融点 83.5~85.0℃）8gを溶解させ感光液を調製し、塗布、乾燥して一層型（図5参照）の感光層（膜厚18μ）を形成し、電子写真感光体を作製した。このようにして得た一層型感光体について、電子写真特性を評価した。測定条件は（加電圧：+6KV、スタテックNo. 3）で行なう以外は前記実施例1と同様である。その結果は、V

$V_0 = 690$ （ボルト）、 $E_{100} = 4.0$ （ルクス秒）、560nmでの分光感度は3.3（エルグ/cm<sup>2</sup>）であった。また、実施例1と同様にして（ただし、加電圧+6KV）1万回目の測定した結果、 $V_0$ の低下は8.7%、感度低下2.0%と非常に安定した測定データを得た。

#### 【0106】実施例8

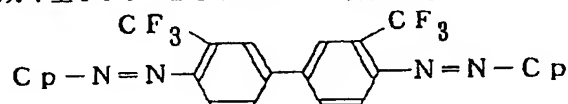
スチレン・エチルメタクリレート：メタクリル酸（スチレン：エチルメタクリレート=3：1重量比酸価値=170）と例示化合物No. 16（融点 82.5~84.0℃）を2：1の重量比で配合し、N, N'-ジエチル

バルビツール酸を例示化合物の5%および4-(P-ジエチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチオビリリウムパークロレート(チオビリリウム塩色素)を例示化合物の0.5%の割合でそれぞれ加え、全体として10%のジオキサン溶液とした。この溶液をスキージングドクターにより砂目立した表面酸化のアルミ板上に塗布し、乾燥して、膜厚7μmの感光層を形成し一層型の電子写真感光体を作製した。

【0107】感光体について前述のSP-428による電子写真性評価を行なった。

評価条件：加電圧-6KV、スタティック-3 初期電位-410(ボルト)光半減露光量4.4(ルクス・秒)

この感光体を現像材(トナー)で可視像化し、ついでアルカリ性処理液(6%トリエタノールアミン、10%炭酸アンモニウムと20%の平均分子量190~210の\*



(ただし、Cpは前述化48と同じ)

【0111】で示されるビスアゾ顔料を、該樹脂と同重量加え、ついでペイントコンディショナー(レッドレベル社製)中で直径1.5mmのガラスビーズと一緒に状態で約2時間分散を行ない電荷発生物質溶液を得た。

【0112】つぎにアルミ蒸着のポリエステルフィルム(膜厚80μm)を導電性支持体として、その支持体上に上記で得られた溶液をドクターブレード法により塗布し、乾燥し、膜厚0.2μmの電荷発生層を作製した。この電荷発生層の上に、合成例2で得られた例示化合物No. 115の1gをポリアリレート樹脂(ユニチカ製U-100)1.2gを塩化メチレンに溶かした15%の※

\*ポリエチレングリコール)で処理すると、トナー非付着部は容易に溶出した。さらにケイ酸ソーダを含んだ水で水洗することによって、印刷原版を容易に作製することができた。

【0108】この原版を用いてオフセット印刷を行なうと約10万枚の印刷にも耐えることがわかった。トナー可視像を得るための最適露光量は500ルクスで1.0秒間であった。(光源：ハロゲンランプ)印刷原版を作製する際、版下材料を用いずダイレクト製版により行なった。

【0109】実施例9

ポリビニルブチラール樹脂(日信化学工業社製 エスレックB)1%のテトラヒドロフラン(THF)溶液中に、式

【0110】

【化50】

※溶液をスキージングドクターにより塗布し、乾燥膜厚20μmの電荷移動層を形成し、積層型の電子写真感光体を作製した。特性の評価を表8に示す。

【0113】実施例10~13

例示化合物No. 115を、No. 104、No. 109、No. 124、No. 146、とする以外は、実施例9と同様にして電子写真感光体を得た。特性の評価を表8に示す。

【0114】

【表8】

電子写真 感光体	例示 化合物 No.	加 電 - 除 電			
		1 回 目 後		10000回後	
		初 期 電 位	露 光 量*	初 期 電 位	露 光 量*
		V <sub>0</sub> (-ボルト)	E <sub>100</sub> (ルクス・秒)	V <sub>0</sub> (-ボルト)	E <sub>100</sub> (ルクス・秒)
実施例9	115	975	1.2	960	1.1
実施例10	104	940	1.2	930	1.2
実施例11	109	970	1.7	945	1.6
実施例12	124	915	2.1	890	2.0
実施例13	146	960	1.2	745	1.2

\*表7と同じ

## 【0115】実施例14

実施例6と同様に導電性支持体上に電荷発生層を形成させた。この電荷発生層の上に例示化合物No. 118（融点136.5～138.0℃）を含有したポリアリレートの電荷移動層を積層して2層構成からなる電子写真感光体を作製した。この感光体の780nmの分光感度を電位半減に要したエネルギー（ $E_{1/2}$ ）及び初期電位（ $V_0$ ）を求めたところ、 $V_0 = 920$ ボルト、 $E_{1/2} = 2.8$ （エルグ/cm<sup>2</sup>）と非常に感度の高い、かつ高帯電性の感光体であった。またシャープ社製レーザーブリ

ンター（WD-580P）を改造し、ドラム部にこの感\*

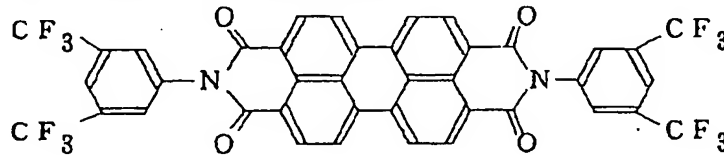
\* 光体をはりつけ、連続コピーを1万回行ない、初期電位低下、感度の低下の度合を調べた。その結果は $V_0 = 905$ （ボルト）、 $E_{1/2} = 2.7$ （エルグ/cm<sup>2</sup>）と第1回目と比べて大きな値の変動は見られなかった。

## 【0116】実施例15

表面にアルマイト処理を施したアルミ板を導電性支持体とし、その上に部分ケン化した酢酸ビニルポリマーを塗布し0.8μmの中間層を形成した。この上に

## 【0117】

【化51】



【0118】で示されるベリリイミド系顔料0.2gおよびポリカーボネート（K-1300帝人化成（株）製）10gをクロルベンゼン20g、塩化メチレン60gとともにボールミルポットに入れ24時間分散しこの分散液に例示化合物No. 145（融点133～135℃）8gを溶解させ感光液を調製し、塗布、乾燥して一層型（図5参照）の感光層（膜厚18μm）を形成し、電子写真感光体を作製した。

【0119】このようにして得た一層型感光体について、電子写真特性を評価した。測定条件は（加電圧：+6KV、スタテックNo. 3）で行う以外は前記実施例1と同様である。その結果は、 $V_0 = 780$ （ボルト）、 $E_{1/2} = 4.2$ （ルックス・秒）、560nmでの分光感度は3.6（エルグ/cm<sup>2</sup>）であった。実施例1と同様に（ただし、加電圧+6KV）1万回目で測定結果、 $V_0$ の低下は7.5%、感度低下2.5%と非常に安定した測定データを得た。

## 【0120】実施例16

スチレン：エチルメタクリレート：メタクリル酸（スチレン：エチルメタクリレート＝3：1 重量比酸価値＝170）と例示化合物No. 115を2：1の重量比で配合し、N、N'-ジエチルパルピツール酸を例示化合物の5%および4・（P・ジエチルアミノフェニル）-2,6-ジフェニルチオピリリウムパークロレート（チオピリリウム塩色素）を例示化合物の0.5%の割合でそれぞれ加え、全体として10%のジオキサン溶液とした。この溶液をスキージングドクターにより砂目立した表面酸化のアルミ板上に塗布し、乾燥して、膜厚7μmの感光層を形成し一層型の電子写真感光体を作製した。このようにして作製した感光体について前述のSP-428による電子写真性評価を行なった。

【0121】評価条件：加電圧-6KV、スタティック-3 初期電位-420（ボルト）光半減露光量5.2

（ルックス・秒）

この感光体を現像材（トナー）で可視像化し、ついでアルカリ性処理液（6%トリエタノールアミン、5%炭酸アンモニウムと20%の平均分子量190～210のポリエチレングリコール）で処理すると、トナー非付着部は容易に溶出した。さらにケイ酸ソーダを含んだ水で水洗することによって、印刷原版を容易に作製することができた。この原版を用いてオフセット印刷を行なうと約10万枚の印刷にも耐えることがわかった。トナー可視像を得るための最適露光量は500ルックスで1.1秒間であった。（光源：ハロゲンランプ）印刷原版を作製する際、版下材料を用いずダイレクト製版により行な

## 【0122】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、温度、湿度に対する安定性に優れ、かつ、帯電特性が高く、繰り返し使用でも光感度の低下が起らない。

【図面の簡単な説明】

【図1】感光層が一層型の電子写真感光体。

【図2】感光層が積層型の電子写真感光体。

【図3】感光層が積層型の電子写真感光体。

【図4】図3に表面保護層が介在する電子写真感光体。

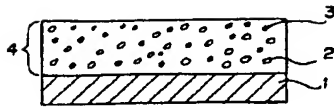
【図5】図1に中間層が介在する電子写真感光体。

【図6】図2に中間層が介在する電子写真感光体。

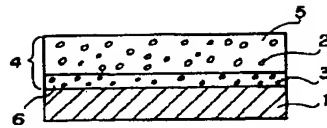
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 電荷移動物質
- 3 電荷発生物質
- 4 感光層
- 5 電荷移動層
- 6 電荷発生層
- 7 表面保護層
- 8 中間層

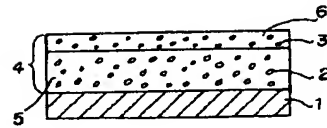
【図1】



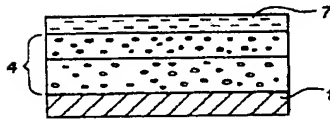
【図2】



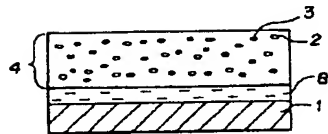
【図3】



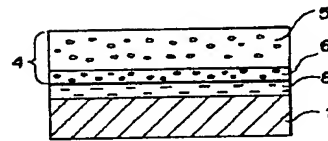
【図4】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成5年7月9日

【手続補正1】

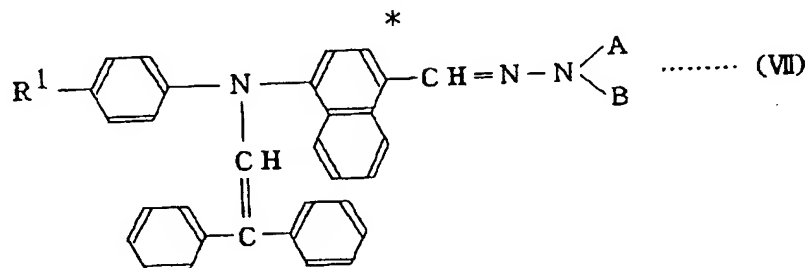
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項8

【補正方法】変更

【補正内容】

\*【請求項8】 前記一般式(V)で示されるエナミン基含有ヒドラゾン化合物が下記一般式(VII)で示される化合物である請求項6記載の電子写真感光体。  
【化7】

(式中、R<sup>1</sup>、A、Bは請求項6と同義である。)

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項9】 前記感光体が電荷移動物質と電荷発生物質を含有し、当該電荷移動物質が、前記一般式(V)で示されるエナミン基含有ヒドラゾン化合物である請求項6記載の電子写真感光体。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真感光体に関し、さらに詳しくは、導電性支持体上に形成せしめた感光層の中にエナミン基含有化合物を含有せしめる電子写真感光体に関するものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】本発明の電子写真感光体に用いるつぎの一般式(II)で示されるビニルナフチルエナミン誘導体の具体的な例として、例えば、一般式(II)の置換基がそれぞれつぎの表1～3に示すような、例示化合物が挙げられるが、これによって本発明の化合物が限定されるものではない。